

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

Калюжного Остапа Юрійовича

«УНІВЕРСАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОРМИ МЕЗОСКОПІЧНОГО
ПОЛІМЕРНОГО ЛАНЦЮГА, ПОЛІМЕРНОЇ ЗІРКИ ТА ЇХ АГРЕГАТІВ»
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.24 – фізики колоїдних систем

Дисертаційна робота Калюжного О.Ю. присвячена теоретичному вивченю конформаційних станів та характеристик форми молекул модельних полімерів та їх агрегатів в залежності від архітектури молекул та характеру їх взаємодії з розчинником. Актуальність такого дослідження мотивається не лише науковим інтересом, але й практичним значенням, оскільки полімерні матеріали широко застосовуються у повсякденній практиці. Наукове значення роботи визначається необхідністю розробки нових та вдосконалення існуючих методів комп'ютерного моделювання властивостей м'якої матерії, серед яких метод дисипативної динаміки, що має мезоскопічну природу, вирізняється оптимальністю з точки зору можливості отримання доброї статистики при відносно невеликих комп'ютерних ресурсах. З практичної точки зору інформація щодо конформаційних станів та характеристик форми полімерних молекул та їх агрегатів є дуже важливою, наприклад, для розробки систем адресної доставки ліків або модифікації реологічних властивостей полімерних розчинів.

Головною метою представленого дослідження було отримання за допомогою метода дисипативної динаміки інформації щодо універсальних характеристик форми та розміру полімерних молекул та міцел на їх основі. В якості об'єктів досліджень були обрані лінійні та зіркові полімери різної молекулярної ваги та архітектури. У своєму дослідженні здобувач вміло використовує метод дисипативної динаміки, який найбільше підходить для вирішення поставлених задач, оскільки дозволяє описувати положення мономерів в неперервному просторі. Це надало змогу отримати нові цікаві результати.

Дисертаційна робота розпочинається із **вступу**, в якому викладено всі пункти відповідно до вимог оформлення дисертації. Зокрема, у вступі висвітлено актуальність дослідження, чітко сформульовано мету та поставлені перед здобувачем завдання. Вказано на новизну отриманих результатів та їхнє практичне значення, а також представлена інша необхідна інформація.

Першим розділом є огляд літератури, яка безпосередньо стосується теми дисертації. В ньому вводяться основні характеристики форми та розміру полімерних молекул та їх агрегатів, які використовуються в подальшому аналізі, такі як радіус гірації, гідродинамічний радіус, відстань початок-кінець, асферичність, видовженість, дескріптор форми та інші. В огляді наводиться інформація про існуючі методи дослідження властивостей полімерів, пояснюються переваги і недоліки різних методів та обґрунтовається вибір методу дисипативної динаміки для проведення досліджень в даній дисертаційній роботі. Останній підрозділ цього розділу присвячений більш детальному описанню основних положень, на яких ґрунтуються метод дисипативної динаміки.

В другому розділі наводяться деталі комп'ютерного моделювання лінійних полімерних ланцюгів та аналізуються отримані результати. Крім радіусу гірації, відстані початок-кінець та характеристик форми здобувачем були проаналізовані власні значення тензора гірації. Показано, що закони скейлінгу для всіх цих характеристик працюють при кількості мономерів у ланцюзі, що перевищує 10. При цьому, в межах точності моделювання, значення показника Флорі, отримані для кожної характеристики окремо, є близькими до попередньої теоретичної оцінки. Розподіли ймовірностей для різних характеристик були проаналізовані з використанням наближених аналітичних виразів, при цьому були отримані відповідні параметри апроксимації, а також середні і найбільш ймовірні значення. Знайдені характеристики порівнюються з результатами, отриманими в рамках інших методів. В цілому результати добре узгоджуються, хоча для анізотропії форми потрібне моделювання довших ланцюгів.

Третій розділ присвячений застосуванню методу дисипативної динаміки до описання характеристик розміру та форми полімерних молекул, що мають зіркову архітектуру. Комп'ютерне моделювання передбачає можливість розгляду молекул з різною відштовхувальною взаємодією між окремими їх мономерами та розчинником, тобто враховувати різну сольвофобність гілок зірки або її частин. Характеристики, отримані для гомогенних зірок зі змінною сольвофобністю, порівнювалися з даними для гетерогенних зірок, в яких сольвофобність частини гілок лишається незмінною. Показано, що конформація окремих гілок або зірки в цілому із збільшенням сольвофобності змінюється від переважно конформації клубка до переважно конформації колапсу. При цьому радіус гірації монотонно зменшується. Аналіз асферичності гомогеної зірки в залежності від ступеня сольвофобності показав, що ця характеристика проходить через максимум в околі так званої θ -точки. Ця точка відповідає умовам, при яких відштовхувальна та притягальна взаємодії між мономерами та розчинником компенсиуються. В дисертації запропоноване пояснення цього ефекту, згідно з яким в околі θ -точки ентальпійний внесок у вільну енергію наближається до нуля, і конформація зірки визначається лише ентропійним внеском. Щікаво, що розподіл асферичності індивідуальних гілок зірки характеризується двома максимумами, що вказує на одночасне співіснування гілок в конформаціях клубка та колапсу.

Для аналізу ефектів локального краудінга, викликаного особливостями структури зіркових полімерів, розглядалися відношення характеристик розміру та форми зірок до відповідних характеристик лінійних полімерів, які складаються з такої ж кількості мономерів. Показано, що для досить великої кількості гілок у зірці такі відношення характеристик описуються простими степеневими законами в залежності від кількості гілок. Отримані результати добре узгоджуються з результатами, які дають інші методи.

В четвертому розділі представлено результати комп'ютерного моделювання агрегатів, які утворюються гетерогенними зірками у розчині. Було розглянуто чотири типи зіркових кopolімерів, які складаються з однакової кількості гідрофільних та гідрофобних мономерів, що поєднані різним чином. Характеристики форми агрегатів досліджувалися в залежності від числа агрегації. Для всіх чотирьох типів зірок при малих числах агрегації утворювались сферичні міцели, які із збільшенням числа агрегації перетворювалися на стержнеподібні та дископодібні міцели і в подальшому

на сферичної везикули. Як показано в дисертації, із збільшенням кількості молекул в агрегаті виникає проблема заповнення центру міцели, що призводить до розтягування деяких гідрофобних ланцюгів. Але із збільшенням числа агрегації асферична форма агрегатів виявляється більш вигідною, оскільки внесок від асферичності форм компенсується можливістю перебування ланцюгів у менш розтягнутому стані. При цьому показано, що для трьох молекулярних архітектур переход між асферичною міцеллою та везікулою відбувається раптово. В той же час, для четвертої архітектури, в якій всі гідрофільні мономери зібрани навколо центру зірки, а гідрофобні мономери знаходяться зовні, всі переходи між формами відбуваються поступово.

Висновки підсумовують викладені в дисертації оригінальні результати.

Дисертаційна робота Калюжного О.Ю. є цілісною і завершеною роботою, яка містить новий цікавий матеріал. Okрім нових наукових результатів, які стосуються характеристик форми та розміру полімерних молекул та міцел, робота представляє її методологічний інтерес, оскільки демонструє можливість методу дисипативної динаміки адекватно описувати ефекти виключеного об'єму, не зважаючи на м'який характер потенціалу відштовхування.

Тим не менше, хотілося б зробити декілька зауважень:

1) При описанні методу дисипативної динаміки не вказано, яких значень набуває константа взаємодії k . Ймовірно, ці значення пов'язані із значеннями інших параметрів, оскільки константа взаємодії також впливає на флюктуації густини та стисливість. Для більш повного описання потрібно було б вказати, який вплив має цей параметр. На жаль цього не було зроблено.

2) На графіках для розподілів ймовірності здобувач не наводить значення на вісі ординат, оскільки ці значення звичайно отримуються з точністю до незмінного нормуючого множника. У більшості випадків це не створює значних проблем. Але на Рис.2.4., де наводяться логарифми відповідних величин, не видно, що використовується логарифмічний масштаб, і немає можливості за нахилом асимптотичних прямих перевірити значення відповідних констант за відсутності масштабу.

3) В тексті дисертації трапляються окремі помилки і неточності, як, наприклад: на сторінці 37 замість значення квадрату амплітуди випадкової сили та подвоєного значення амплітуди дисипативної сили наведено значення квадратного кореня з цієї величини; на сторінці 56 з посилання на Таблицю 2.1 зникло слово "Таблиця"; на сторінці 63 випала частина речення після слів "як і для гомогенної зірки" перед словами "при нижчому значенні $a_{CS} = 25$ "; на рис. 4.1 гідрофобні та гідрофільні мономери не відповідають своєму типу та кольору.

Слід зазначити, що згадані вище зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, яка виконана на високому науковому рівні. Отримані результати є науково обґрунтованими та достовірними. В цілому основні положення та результати дисертаційної роботи викладені досить повно і точно, зрозумілою мовою.

Результати досліджень даної дисертаційної роботи опубліковані у 5 статтях у фахових реферованих журналах, які індексовані у Scopus і Web of Science (WoS), та представлені у 7 доповідях на міжнародних наукових конференціях. У авторефераті висвітлено всі основні положення та висновки дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Калюжного Остапа Юрійовича «Універсальні характеристики форми мезоскопічного полімерного ланцюга, полімерної зірки та їх агрегатів», виконана за спеціальністю 01.04.24 - фізика колоїдних систем, повністю відповідає всім вимогам МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 - фізика колоїдних систем.

Офіційний опонент:

доктор фіз.-мат. наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу макрокінетики
природних дисперсних систем
Інституту біоколоїдної хімії
ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

Ковальчук В.І.

Підпис докт. фіз.-мат. наук В.І. Ковальчука завіряю.
Вчений секретар Інституту біоколоїдної
хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
кандидат хімічних наук

О.Ю. Войтенко

